

Accession Nbr :

1995-116661 [16]

Sec. Acc. CPI :

C1995-053105

Title :

Acrylic acid prepn. by gas phase oxidn. of acrolein on metal oxide - with high conversion and selectivity using baffles to give meandering flow of heat exchange medium to reduce hot spot temp.

Derwent Classes :

A41 E17

Patent Assignee :

(RUPP) RUPPEL W

(BADI) BASF AG

Inventor(s) :

HAMMON U; RUPPEL W; TENTEN A; WEGERLE U

Nbr of Patents :

14

Nbr of Countries :

14

Patent Number :

DE4431949 A1 19950316 DW1995-16 C07C-057/055 9p *

AP: 1994DE-4431949 19940908

EP-700893 A1 19960313 DW1996-15 C07C-057/04 Ger 11p

AP: 1995EP-0113509 19950829

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

CZ9502294 A3 19960313 DW1996-18 C07C-057/055

AP: 1995CZ-0002294 19950907

JP08092154 A 19960409 DW1996-24 C07C-057/055 8p

AP: 1995JP-0231640 19950908

CA2157632 A 19960309 DW1996-25 C07C-057/055

AP: 1995CA-2157632 19950906

TW-300885 A 19970321 DW1997-25 C07C-057/04

AP: 1995TW-0109150 19950901

CN1138570 A 19961225 DW1998-06 C07C-057/055

This page blank (uspto)

AP: 1995CN-0117137 19950908

EP-700893 B1 19980128 DW1998-09 B01J-008/06 Ger 12p

AP: 1995EP-0113509 19950829

DSR: BE DE ES FR GB IT NL

DE59501356 G 19980305 DW1998-15 B01J-008/06

FD: Based on EP-700893

AP: 1995DE-5001356 19950829; 1995EP-0113509 19950829

ES2112591 T3 19980401 DW1998-19 B01J-008/06

FD: Based on EP-700893

AP: 1995EP-0113509 19950829

US5739391 A 19980414 DW1998-22 C07C-051/16 8p

AP: 1995US-0525118 19950908

KR-307258 B 20011130 DW2002-47 C07C-057/055

FD: Previous Publ. KR96010606

AP: 1995KR-0029656 19950907

CZ-294400 B6 20041215 DW2005-01 C07C-057/055

FD: Previous Publ. CZ9502294

AP: 1995CZ-0002294 19950907

CN1083421 C 20020424 DW2005-19 C07C-057/055

AP: 1995CN-0117137 19950908

Priority Details :

1994DE-4431949 19940908

Citations :

DE1039040; DE1601162; DE1675501; DE2201528; DE2310517;
DE2830765

IPC s :

B01J-021/02 B01J-023/16 C07B-061/00 B01J-008/06 C07C-051/16 C07C-057/04 C07C-057/055 B01J-023/28 C07C-051/235 C07C-051/25

Abstract :

DE4431949 A

Catalytic gas phase oxidn. of acrolein (I) to acrylic acid (II) is carried out in a stationary bed reactor with many contact tubes, surrounded by a single circulation of heat exchange medium (III). Oxidn. is carried out at elevated temp. on catalytically active multimetal oxide (IV) with a (I) conversion of at least 95 mole% in a single pass and selectivity of at least 90 mole% for (II) formation.

(III) is passed over the reactor along the length of the contact tubes in the

This Page Blank (USP.C.)

same direction as the gas flow and inside the reactor through an array of baffles, allowing leakage and arranged along the length of the contact tubes. This superimposes a cross-flow, resulting in meandering flow of (III) along the length of the tube aggregates. The flow velocity of (III) is such that its temp. increases by 2-10deg. C between the reactor inlet and outlet.

ADVANTAGE - The process is very simple and reduces hot spot temps..
(Dwg.0/0)

EP Equiv. Abstract :

EP-700893 B

Catalytic gas phase oxidn. of acrolein (I) to acrylic acid (II) is carried out in a stationary bed reactor with many contact tubes, surrounded by a single circulation of heat exchange medium (III). Oxidn. is carried out at elevated temp. on catalytically active multimetal oxide (IV) with a (I) conversion of at least 95 mole% in a single pass and selectivity of at least 90 mole% for (II) formation.

(III) is passed over the reactor along the length of the contact tubes in the same direction as the gas flow and inside the reactor through an array of baffles, allowing leakage and arranged along the length of the contact tubes. This superimposes a cross-flow, resulting in meandering flow of (III) along the length of the tube aggregates. The flow velocity of (III) is such that its temp. increases by 2-10 deg. C between the reactor inlet and outlet.

ADVANTAGE - The process is very simple and reduces hot spot temps..
(Dwg.0/0)

Manual Codes :

CPI: A01-D08 E10-C04G E31-H05 E33-E N03-C01 N03-D02

Update Basic :

1995-16

Update Equivalents :

1996-15; 1996-18; 1996-24; 1996-25; 1997-25; 1998-06; 1998-09; 1998-15;
1998-19; 1998-22; 2002-47; 2005-01; 2005-19

Update Equivalents (Monthly) :

2002-07; 2005-01; 2005-03

This Page Blank (AsPer)



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift
⑯ DE 44 31 949 A 1

⑯ Int. Cl. 6:
C 07 C 57/055
// B01J 23/88

DE 44 31 949 A 1

⑯ Aktenzeichen: P 44 31 949.5
⑯ Anmeldetag: 8. 9. 94
⑯ Offenlegungstag: 16. 3. 95

Mit Einverständnis des Anmelders offengelegte Anmeldung gemäß § 31 Abs. 2 Ziffer 1 PatG

⑯ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:
Ruppel, Wilhelm, Dr., 67227 Frankenthal, DE;
Wegerle, Ulrike, 67550 Worms, DE; Tenten, Andreas,
Dr., 67434 Neustadt, DE; Hammon, Ulrich, Dr., 68165
Mannheim, DE

⑯ Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure

⑯ Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetall-oxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfacher Durchgang von ≥ 95 Mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von ≥ 90 Mol.-%, bei dem man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktrohren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktrohr-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte frei lassenden Umlenk scheiben eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreis geführten Wärmeaustauschmittels so bemäßt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis 10°C ansteigt.

DE 44 31 949 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 95 408 081/607

10/36

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetallociden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfacher Durchgang von ≥ 95 mol.-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von ≥ 90 mol.-%.

Die katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure ist allgemein bekannt und insbesondere als zweite Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinander geschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z. B. DE-A 30 02 829). Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z. B. als Klebstoffen geeigneten Polymerisaten Verwendung findet.

Die Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure verläuft stark exotherm, weshalb es infolge einer Vielfalt von möglichen Parallel- oder Folgereaktionen im Hinblick auf eine möglichst selektive Umsetzung von Acrolein zu Acrylsäure und für eine beherrschbare Durchführung der Gasphasenoxidation überhaupt erforderlich ist, den Verlauf der Reaktionstemperatur in einem gewissen Umfang zu steuern.

Eine ganz allgemein angewandte Möglichkeit der Lenkung der freiwerdenden Reaktionswärme besteht darin, die Reaktionspartner Sauerstoff und Acrolein mit Inertgasen wie N_2 , Kohlenoxiden wie CO_2 und CO , Kohlenwasserstoffen, rückgeführten Reaktionsabgasen und/oder Wasserdampf zu verdünnen, wobei die Verwendung von Verdünnungsgasen mit möglichst hoher molarer Wärmekapazität besonders vorteilhaft ist (vgl. EP-B 253 409).

Eine weitere generell angewandte Methode zur Steuerung der Reaktionstemperatur besteht darin, die katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor durchzuführen. Solche Reaktoren entsprechen in ihrem Typ den Mantel-Rohr-Wärmeaustauschern. D.h. ihre übliche Bauart besteht aus einem, in der Regel zylinderförmigen, Behälter, in welchem eine Vielzahl von Rohren (ein Rohrbündel) entsprechend den Kühlrohren eines Mantel-Rohr-Wärmeaustauschers in üblicherweise vertikaler Anordnung untergebracht ist. Diese Kontaktrohre, von denen ein jedes eine Festbettanordnung des entsprechenden katalytisch aktiven Multimetallocides enthält, sind mit ihren Enden in Rohrböden abdichtend befestigt und münden in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube. Über diese Hauben wird das die Kontaktrohre durchströmende Reaktionsgasgemisch zu- bzw. abgeführt, so daß jedes Kontaktrohr einer langgestreckten Reaktionseinheitszone entspricht.

Ferner werden durch den die Kontaktrohre umgebenden Raum Wärmeaustauschmittel geleitet, um die Prozeßwärme zu bewältigen. Nach dem Austritt aus dem Behälter werden die Wärmeaustauschmittel, z. B. in äußeren Wärmetauschern, wieder auf ihre ursprüngliche Temperatur gebracht, bevor sie wieder in den Reaktionsbehälter eintreten (vgl. z. B. DE-A 30 242 468).

Tritt längs der Kontaktrohre auf unterschiedlichen (mehreren) Höhen Wärmeaustauschmittel in den Reaktor ein, so soll hier von einer Anwendung mehrerer Wärmeaustauschmittelkreisläufe gesprochen werden. Erfolgt der Eintritt des Wärmeaustauschmittels lediglich auf einer Höhe, wird hier von einem Wärmeaustauschmittelkreislauf gesprochen, selbst wenn dieser Kreislauf nicht mit einer, sondern aus Gründen der Zweckmäßigkeit mit mehreren Pumpen betrieben wird.

Üblicherweise sind die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm. Die Rohrlänge erstreckt sich im Normalfall auf wenige Meter (typisch ist eine Kontaktrohrlänge im Bereich von 2 bis 4 m). Anwendungstechnisch zweckmäßig beläuft sich die im Behälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10 000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15 000 bis 30 000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40 000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl. z. B. EP-468 290). Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium, Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

Aus der DE-A 26 35 031 ist bekannt, bei Acroleinumsätzen bei einfacher Durchgang von über 95 mol.-% den Verlauf der Reaktionstemperatur der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor so zu steuern, daß man die Kontaktrohre mit einer 270°C aufweisenden Salzschnmelze umgibt.

Die DE-A 30 42 468 und die DE-A 30 02 829 empfehlen zur Glättung der Temperaturverteilung innerhalb der Katalysatorbetten das Wärmeaustauschmittel und das Reaktionsgasgemisch im Gleichstrom durch den Vielkontaktrohr-Festbettreaktor zu führen. Dabei empfiehlt der Stand der Technik, um möglichst alle Kontaktrohre gleichmäßig am Reaktionsgeschehen zu beteiligen, in einem waagerechten Schnitt des Reaktors (senkrecht zur Reaktorachse) eine möglichst homogene Temperatur des Wärmeaustauschmittels anzustreben (z. B. DE-PS 16 01 162). Des weiteren empfiehlt der Stand der Technik, das Wärmeaustauschmittel möglichst zügig durch den Reaktor zu leiten, um so die freiwerdende Reaktionswärme möglichst effektiv abzuführen. Empfohlen wird, das Wärmeaustauschmittel so im Kreis zu führen, daß der Temperaturunterschied des eingesetzten Wärmeaustauschmittels zwischen Eintritts- und Austrittsstelle aus dem Reaktor möglichst verschwindet ist.

Ein generelles Problem der katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure im Vielkontaktrohr-Festbettreaktor besteht darin, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs eines Kontakt-

rohres ein Maximum, einen sogenannten Heißpunkt, durchläuft. Dies mindert einerseits in diesem Kontaktrohrabschnitt die Lebensdauer des Katalysators und beeinträchtigt andererseits die Selektivität der Acrylsäurebildung.

Verschiedene Gegenmaßnahmen zur Überwindung des genannten Nachteils werden im Stand der Technik bereits empfohlen. Ein Vorschlag besteht in der Verkleinerung des Durchmessers der Kontaktrohre, um so die Wärmeableitung je Volumeneinheit des Katalysators zu erhöhen. Nachteilig an dieser Methode ist jedoch, daß sie die für eine bestimmte Produktionsleistung erforderliche Anzahl katalysatorgefüllter Kontaktrohre in notwendiger Weise erhöht, was sowohl die Fertigungskosten des Reaktors als auch die zum Füllen und Entleeren der Kontaktrohre mit Katalysator erforderliche Zeitdauer steigert.

Nach einem anderen vorgeschlagenen Verfahren wird die Ausbildung der Heißpunkte dadurch zu unterdrücken versucht, daß man die volumenspezifische Aktivität der katalytischen Beschickung längs der Kontaktrohre variiert. Diese Verfahrensweise erfordert jedoch in notwendiger Weise die Anwendung entweder mindestens zweier Katalysatoren unterschiedlicher Aktivität oder die Mitverwendung von Inertmaterial. Außerdem verkompliziert diese Verfahrensweise in notwendiger Weise das Füllen der Kontaktrohre (eine Übersicht über die verschiedenen vorgeschlagenen Gegenmaßnahmen enthält beispielsweise die DE-PS 28 30 765). Eine weitere naheliegende Möglichkeit zur Minderung der Heißpunktbildung besteht darin, die Acrolein-Belastung des Reaktors zu reduzieren. Diese Maßnahme mindert jedoch gleichzeitig die Raum-Zeit-Ausbeute an gewünschtem Produkt.

Die DE-A 41 32 263 empfiehlt die katalytische Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure so durchzuführen, daß die Reaktionstemperatur in Strömungsrichtung längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Umsatzes des Acroleins von 20 bis 40 mol-% 260 bis 300°C beträgt und anschließend die Reaktionstemperatur abrupt oder längs der Kontaktrohre bis zum Erreichen eines Acroleinumsatzes von ≥ 95 mol-% sukzessive, stufenweise oder kontinuierlich um insgesamt 5 bis 40°C mit der Maßgabe gesenkt wird, daß die Reaktionstemperatur in dieser zweiten Reaktionszone nicht weniger als 240°C beträgt. Nachteilig an dieser Verfahrensweise ist jedoch, daß die Einstellung eines solchen Temperaturprofils die Anwendung von mehr als einem Wärmeaustauschmittelkreislauf erfordert.

Die DE-A 22 01 528 umfaßt für exotherme katalytische Vielkontaktrohr-Festbettreaktionen neben der Möglichkeit, das Wärmeaustauschmittel in einfacher Weise im wesentlichen direkt längs zu den Kontaktrohren zu führen auch die Möglichkeit, diese Längsführung lediglich über den gesamten Reaktionsbehälter betrachtet zu verwirklichen und dieser Längsströmung innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte freilassenden Umlenkscheiben, eine Querströmung so zu überlagern, daß im Längsschnitt durch das Rohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert. Diesen Vorschlag umfassen auch die DE-PS 28 30 765, die DE-A 22 31 557 und die DE-A 23 10 517. Aus Trans I Chem. E, Vol. 71 Part B, August 1993, S. 208 bis 214 ist bekannt, daß bei exothermen katalytischen Vielkontaktrohr-Festbettreaktionen unübersichtliche indirekte Wechselwirkungen zwischen den Wärmeabgaben der individuellen Kontaktrohre erfolgen, weshalb die örtliche Lage des Heißpunktes sowie dessen Ausmaß in den individuellen Kontaktrohren in der Regel voneinander verschieden und vorausschauend kaum zu beurteilen ist.

Angesichts dieses Standes der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein neues Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetallociden zur Verfügung zu stellen, das für ein gegebenes Acrolein enthaltendes Reaktionsgasgemisch bei gegebener Katalysatorbeschickung sowie vorgegebener Acroleinbelastung einen vorgegebenen Umsatz des Acroleins (bei einfacher Durchgang ≥ 95 mol-% betragend) und eine vorgegebene Selektivität (≥ 90 mol-%) der Acrylsäurebildung (d. h. eine vorgegebene Raum-Zeit-Ausbeute an Acrylsäure) in möglichst einfacher und günstiger Weise unter Ausbildung reduzierter Heißpunkttemperaturen zu liefern vermag.

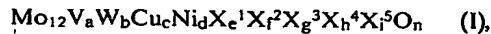
Demgemäß wurde ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetallociden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfacher Durchgang von ≥ 95 mol-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von ≥ 90 mol-% gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktrohren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktrohr-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte frei lassenden Umlenkscheiben eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Rohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, mit der Maßgabe, daß die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreis geführten Wärmeaustauschmittels so bemessen wird, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis 10°C, vorzugsweise um 3 bis 8°C und ganz besonders bevorzugt um 4 bis 6°C, ansteigt.

Die DE-PS 16 01 162 rät in Spalte 2 von einer solchen Ausführungsform ab, da mit ihr keine ausreichend gleichmäßigen Rohrtemperaturen über den Reaktorquerschnitt hinweg zu erreichen seien.

Erfindungsgemäß wird die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in den Reaktor in an sich bekannter Weise so gewählt, daß sich bei gegebener Katalysatorbeschickung und vorgegebener Acrolein-Belastung das zur Erzielung des geforderten Acrolein-Umsatzes sowie der geforderten Acrylsäure-Selektivität erforderliche Reaktionstemperaturprofil einstellt. Üblicherweise liegen die Reaktionstemperaturen eines solchen Profils bei Anwendung der für diesen Zweck bekanntmaßen eingesetzten Molybdän und Vanadium in oxidischer Form enthaltenden Multimetallocidkatalysatoren bei 200 bis 350°C. Entsprechend liegen bevorzugte Eintrittstemperatur

raturen des Wärmeaustauschmittels bei 180°C bis 300°C. Solchermaßen geeignete Multimetallocidkatalysatoren können beispielsweise den US-A 3 775 474, US-A 3 954 855, US-A 3 893 951 und US-A 4 339 355 entnommen werden. Ferner eignen sich in besonderer Weise die Multimetallocidmassen der EP-A 427 508, DE-A 29 09 671, DE-C 31 51 805, der DE-AS 26 26 887 und der DE-A 43 02 991.

5 Eine Vielzahl der geeigneten Multimetallocidkatalysatoren läßt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

- 10 X^1 ein oder mehrere Alkalimetalle,
- X^2 ein oder mehrere Erdalkalimetalle,
- X^3 Chrom, Mangan, Cer und/oder Niob,
- X^4 Antimon und/oder Wismut,
- X^5 Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,
- 15 a 1 bis 6,
- b 0,2 bis 4,
- c 0,5 bis 6,
- d 0,2 bis 6,
- e 0 bis 2,
- 20 f 0 bis 3
- g 0 bis 5,
- h 0 bis 40,
- i 0 bis 40 und

n eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt wird, subsummieren.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z. B. DE-A 43 02 991) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h. mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden.

30 Als Oxidationsmittel wird Sauerstoff verwendet. Wird als inertes Verdünnungsgas N₂ gewählt, erweist sich die Verwendung von Luft als Sauerstoffquelle besonders vorteilhaft.

In der Regel wird bei einem Acrolein : Sauerstoff : Wasserdampf : Inertgas-Volumenverhältnis (NI) von 1 : (1 bis 3) : (0 bis 20) : (3 bis 30), vorzugsweise von 1 : (1 bis 3) : (0,5 bis 10) : (7 bis 18) gearbeitet. Normalerweise wird bei dem Verfahren Acrolein eingesetzt, das durch katalytische Gasphasenoxidation von Propen erzeugt wurde.

35 In der Regel werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase dieser Propenoxidation ohne Zwischenreinigung eingesetzt. Der Reaktionsdruck des erfundungsgemäßen Verfahrens beträgt in der Regel 1 bis 3 bar und die Gesamtraumbelastung beträgt vorzugsweise 1000 bis 2500 NI/l/h.

Bei dem erfundungsgemäßen Verfahren wird keine reine Acrylsäure sondern ein Gasgemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten die Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann.

40 In bezug auf Kontaktrohrmaterial, -dimensionierung, -anzahl, Rohrteilung und mögliche Wärmeaustauschmittel gilt für das erfundungsgemäße Verfahren das im Rahmen der Würdigung des Standes der Technik Gesagte. Als bevorzugtes Wärmeaustauschmittel wird erfundungsgemäß eine Salzschmelze bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO₃) und 40 Gew.-% Natriumnitrit (NaNO₂) eingesetzt.

Zur Erzeugung der erfundungsgemäß erforderlichen Querströmung kann beispielsweise eine Anordnung von

45 Umlenkscheiben angewendet werden, die abwechselnd an den gegenüberliegenden Seiten des Reaktorbehälters einen Durchtrittsquerschnitt frei lassen (vgl. z. B. DE-AS 10 39 040). Mit zunehmender Leistungsauslegung des Reaktors, bei der wegen der großen Zahl von Kontaktrohren auch das Verhältnis von Durchmesser zu Länge des Reaktionsbehälters entsprechend groß ist, wird jedoch eine Anordnung von Umlenkscheiben bevorzugt, die abwechselnd in der Mitte und an ihrem äußeren Rand (die Befestigung solcher Umlenkscheiben kann z. B. an einer im Reaktorzentrum vertikal angebrachten Stange erfolgen) einen Durchtrittsquerschnitt frei lassen (Zusatzmerkmal a), so daß das Wärmeaustauschmittel nacheinander jeweils von außen nach innen und von innen nach außen geleitet wird. Mit Vorteil wird man dabei im wesentlichen ringförmig angeordnete Rohrbündel (wobei im wesentlichen jedes Kontaktrohr mit Vorteil sechs äquidistante Nachbarn hat) mit einem freien zentralen Raum anwenden, wobei der Durchmesser des freien zentralen Raumes etwa 10 bis 30% des Reaktorinnen durchmessers beträgt (Zusatzmerkmal b). Der Abstand der am weitesten außen liegenden Kontaktrohre zur Behälterwand wird normalerweise wenige cm betragen. Ferner werden die Kontaktrohre vorzugsweise an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt. Vielmehr werden mit Vorteil zwischen den Kontaktrohren und den Umlenkscheiben Spalte (Spaltbreite in der Regel 1 mm) so belassen, daß die Querströmungsgeschwindigkeit des Wärmeaustauschmittels innerhalb einer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umlenkscheiben befindlichen Zone möglichst konstant ist (Zusatzmerkmal c). In Verbindung mit unterschiedlichen Abständen der Umlenkscheiben läßt sich ferner mit Vorteil erreichen, daß die Temperaturdifferenzen (möglichst $\leq 3^\circ\text{C}$) und die Druckverluste in einem waagerechten Schnitt innerhalb einer Zone beschränkt werden (Zusatzmerkmal d). Des weiteren erweist es sich erfundungsgemäß als günstig, wenn der Ein- und Austritt des Wärmeaustauschmittels über an den beiden Enden des Behälters angebrachte Ringleitungen mit über den ganzen Umfang desselben 60 verteilten Fenstern erfolgt, wobei die Fensteröffnungen so gestaltet sind, daß durch jedes Fenster pro Zeiteinheit 65 die gleiche Menge an Wärmeaustauschmittel tritt (Zusatzmerkmal e), um eine möglichst gleichmäßige radiale Zu- bzw. Abführung des Wärmeaustauschmittels zu gewährleisten (vgl. DE-A 16 01 162).

Außerdem ist es erfundungsgemäß von Vorteil, wenn auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol.-% umgesetzt

tem Acrolein, vorzugsweise 30 bis 40 mol.-%, dem Reaktor eine Teilmenge des Wärmeaustauschmittels entnommen wird (z. B. über eine weitere Ringleitung zum Abführen), die vorzugsweise 30 bis 70%, besonders bevorzugt 40 bis 60%, der zugeführten Gesamtmenge an Wärmeaustauschmittel beträgt (Zusatzmerkmal f). Ferner wird das Reaktionsgasgemisch der Katalysatorbeschickung vorzugsweise auf die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels vorerwärm zugeführt (Zusatzmerkmal g). Dies läßt sich in einfacher Weise durch Durchströmung einer auf entsprechender Temperatur befindlichen Inertmaterialschüttung realisieren.

Bei erfindungsgemäß besonder vorteilhaften Verfahrensvarianten sind möglichst viele der Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt. Besonders bevorzugt sind alle Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt. Es wird diesseits davon ausgegangen, daß insbesondere bei der letztgenannten Verfahrensweise ein Temperaturverlauf in der Kontaktrohrwand längs eines einzelnen Kontaktrohres erzielt wird, bei dem die Temperatur der Kontaktrohrwand bis zu einem Acroleinumsatz von 20 bis 50 mol.-% im wesentlichen konstant ist und anschließend bis zum Rohrende um 2 bis 10°C anwächst. Es wird diesseits ferner davon ausgegangen, daß bei dieser Verfahrensweise im vorgenannten Umsatzbereich auch über den Reaktorquerschnitt im wesentlichen einheitliche Wandtemperaturen der Kontaktrohre vorliegen.

Ganz generell wird man versuchen die Anzahl an verwendeten Umlenkblechen zu beschränken. Anwendungstechnisch zweckmäßig beträgt diese Anzahl 3 bis 9.

Einen für die Durchführung der besonders vorteilhaften erfindungsgemäßen Verfahrensvariante geeigneten Reaktortyp zeigt die Fig. 1 der DE-AS 22 01 528.

Selbstverständlich kann die erfindungsgemäße Verfahrensweise zur Minderung der Heißpunkttemperatur bei vorgegebener Raum-Zeit-Ausbeute mit den im Stand der Technik aufgeführten Verfahrensvorschlägen kombiniert angewendet werden.

Umsatz U und Selektivität S sind in dieser Schrift wie folgt definiert

$$U \text{ (mol.-%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Acrolein}}{\text{Molzahl eingesetztes Acrolein}} \cdot 100$$

$$S \text{ (mol.-%)} = \frac{\text{Molzahl Acrolein umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl Acrolein insgesamt umgesetzt}} \cdot 100$$

und auf einfachen Durchgang bezogen.

Beispiele

A) Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor bei denen das Wärmeaustauschmittel im wesentlichen direkt (unmittelbar) längs zu den Kontaktrohren geführt wird (Vergleichsbeispiele)

I. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen

Verwendetes Wärmeaustauschmittel: Salzsäure, bestehend aus 50 Gew.-% Kaliumnitrat und 50 Gew.-% Natriumnitrit;

Material der Kontaktrohre: ferritischer Stahl;

Abmessungen der Kontaktrohre:

3200 mm Länge;

25 mm Innendurchmesser;

30 mm Außendurchmesser (Wandstärke: 2,5 mm);

Anzahl der Kontaktrohre im Rohrbündel: 15 700;

Reaktor:

Zylinderförmiger Behälter eines Innendurchmessers von 5000 mm;

Homogene Verteilung der Kontaktrohre auf dem gesamten Querschnitt mit einer Kontaktrohrteilung von 38 mm.

Die Kontaktrohre waren mit ihren Enden in Kontaktrohrböden der Dicke 100 mm abdichtend befestigt und mündeten mit ihren Öffnungen in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundene Haube.

Zuführung des Wärmeaustauschmittels zum Rohrbündel:

Über einen um den Reaktorbehälter (Reaktormantel) angebrachten Ringkanal. Über den Umfang des Reaktormantels angebrachte Fenster Einstromung in radialer Richtung zum Rohrbündel.

25 mm unterhalb des oberen Rohrbodens und 25 mm oberhalb des unteren Rohrbodens waren 10 mm dicke Trennbleche (Verteilerscheiben) angebracht, die sich über den gesamten Querschnitt erstreckten. Zwischen den Trennblechen und den Kontaktrohren bestanden durchlässige Spalte.

Die Salzsäure trat zwischen dem unteren Rohrboden und dem unteren Trennblech in das Rohrbündel ein und verteilt sich über die Spalte über den Reaktorquerschnitt und stieg dann parallel zu den Kontaktrohren nach oben. Die Salzsäure strömte bei Erreichen des oberen Trennblechs durch die Spalte zwischen Trennblech und den Kontaktrohren hindurch und strömte dann in dem Raum zwischen dem oberen Trennblech und dem oberen Rohrboden radial zum äußeren Rohrkreis und sammelte sich über Fensterdurchtritte in einem

oberen Ringkanal um den Reaktormantel und wurde nach Abkühlen auf die ursprüngliche Eintrittstemperatur durch eine Pumpe wiederum in den unteren Ringkanal gedrückt.

Die Wahl der Spaltbreiten erfolgte gemäß der DE-PS 16 01 162 und DE-AS 16 75 501 so, daß sich für alle Stromfäden vom unteren zum oberen Ringkanal der gleiche hydraulische Widerstand ergab.

5 Kontaktrohrbeschickung: Schalenkatalysator gemäß Bsp. B1 der DE-A 43 02 991.

Struktur der Beschickung (von unten nach oben):

400 m Schüttthöhe nackte Katalysatorträger (Steatitkugeln des Durchmessers 5 mm),

800 mm Schalenkatalysator mit 17 Gew.-% Aktivmassenanteil,

2000 mm Schalenkatalysator mit 20 Gew.-% Aktivmassenanteil.

10 Belastung mit Reaktionsgasgemisch: 44 750 Nm³/h.

Zusammensetzung des Reaktionsgemisches:

4,2 Vol.-% Acrolein,

0,3 Vol.-% Acrylsäure,

5,5 Vol.-% Sauerstoff,

15 2,4 Vol.-% CO_x,

6,9 Vol.-% H₂O,

80,7 Vol.-% N₂.

Vorgegebene Umsetzungsdaten:

U = 99,5 mol.-%,

20 S = 95,5 mol.-%.

Raum-Zeit-Ausbeute: 180 kg Acrylsäure/m³h.

II. Ergebnisse

25 Vorstehend gegebene Vorgaben konnten unter nachfolgenden Bedingungen realisiert werden:

Be- din- gun- gen	Eintritt- stempera- tur der Salz- schmelze	Austritts- tempe- ratur der Salz- schmelze	Heiß- punkttem- peratur	Pumplei- stung (m ³ /h)	Stromfüh- rung Salz- schmelze relativ zum Reak- tionsgas- gemisch
a)	257°C, Δ = 2°C	259°C	317°C	3800	Gegen- strom
b)	263°C, Δ = 1°C	264°C	307°C	7600	Gleich- strom
c)	259°C, Δ = 2°C	261°C	311°C	3800	Gleich- strom
d)	248°C, Δ = 5°C	253°C	327°C	1500	Gleich- strom

50 Die Heißpunkttemperatur wurde an 5 Kontaktrohren bestimmt, die im Rohrbündel äquidistant von ganz außen nach ganz innen radial liegend ausgewählt wurden. Die angegebene Temperatur gibt den höchsten ermittelten Heißpunktwert wieder.

Gegenstromführung von Salzschmelze und Reaktionsgasgemisch bedingt ganz offensichtlich ungünstige Heißpunkttemperaturen.

Bei Gleichstromführung werden die Heißpunktbedingungen mit zunehmender Pumpleistung, d. h. zunehmend verschwindender Temperaturdifferenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur der Salzschmelze günstiger.

Unter den Bedingungen d) war kein stabiler kontinuierlicher Langzeitbetrieb des Reaktors mehr möglich.

60 B) Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor bei denen das Wärmeaustauschmittel im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel mäanderförmig geführt wird

I. Beschreibung der allgemeinen Verfahrensbedingungen

65 Verwendetes Wärmeaustauschmittel: wie A1;
Anzahl der Kontaktrohre im Rohrbündel: 25 500;
Reaktor:

Zylinderförmiger Behälter eines Durchmessers von 6800 mm. Ringförmig angeordnetes Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum. Durchmesser des zentralen freien Raumes: 1000 mm.

Abstand der am weitesten außen liegenden Kontaktrohre zur Behälterwand: 150 mm. Homogene Kontaktrohrverteilung im Rohrbündel (6 äquidistante Nachbarrohre pro Kontaktrohr), Kontaktrohrteilung: 38 mm. Die Kontaktrohre waren mit ihren Enden in Kontaktrohrböden der Dicke 125 mm abdichtend befestigt und mündeten mit ihren Öffnungen in je eine am oberen bzw. unteren Ende mit dem Behälter verbundenen Haube. Zuführung des Wärmeaustauschmittels zum Rohrbündel:

Das Rohrbündel war durch drei zwischen den Kontaktrohrböden längs derselben aufeinanderfolgend angebrachte Umlenkscheiben (Dicke jeweils 10 mm) in vier äquidistante (jeweils 730 mm) Längsabschnitte (Zonen) geteilt. Die unterste und die oberste Umlenkscheibe wies Ringgeometrie auf, wobei der Ringinnendurchmesser 1000 mm betrug und der Ringaußendurchmesser sich bis zur Behälterwand abdichtend erstreckte. Die Kontaktrohre waren an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt. Vielmehr waren eine Spaltbreite <(0,5 mm aufweisende Spalte so belassen, daß die Querströmungsgeschwindigkeit der Salzschnmelze innerhalb einer Zone möglichst konstant war.

Die mittlere Umlenkscheibe war kreisförmig und erstreckte sich bis zu den am weitesten außen liegenden Kontaktrohren des Rohrbündels. Die Kreisführung der Salzschnmelze wurde durch zwei Salzpumpen bewerkstelligt, von denen jede eine Rohrbündellängshälfte versorgte.

Die Pumpen drückten die Salzschnmelze in einem um den Reaktormantel unten angebrachten Ringkanal, der die Salzschnmelze über den Behälterumfang verteilte. Durch im Reaktormantel befindliche Fenster gelangte die Salzschnmelze im untersten Längsabschnitt zum Rohrbündel. Die Salzschnmelze floß dann der Vorgabe der Umlenklebleche folgend in der Abfolge

- von außen nach innen,
- von innen nach außen,
- von außen nach innen,
- von innen nach außen,

im wesentlichen mäanderförmig, über den Behälter betrachtet, von unten nach oben. Durch im obersten Längsabschnitt um den Behälterumfang angebrachte Fenster sammelte sich die Salzschnmelze in einem oberen um den Reaktormantel angebrachten Ringkanal und wurde nach Abkühlung auf die ursprüngliche Eintrittstemperatur durch die Pumpen wieder in den unteren Ringkanal gedrückt.

Kontaktrohrbeschickung, Struktur der Beschickung, Zusammensetzung des Reaktionsgemisches und vorgegebene Umsetzungsdaten: wie A1.

Die Belastung mit Reaktionsgasgemisch: 72 680 Nm³/h.

II. Ergebnisse

Die vorgegebenen Umsetzungsdäten (Umsatz, Selektivität, Raum-Zeit-Ausbeute) konnten unter nachfolgenden Bedingungen realisiert werden:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5	Be- din- gung- en	Eintritts- temperatur der Salz- schmelze	Austritts- tempe- ratur der Salz- schmelze	Heiß- punkt- tempera- tur	Pumplei- stung (m ³ /h)	Stromfüh- rung Salz- schmelze relativ zum Reak- tionsgas- gemisch
10	a)	267°C, Δ = 2°C	269°C	308°C	6200	Gegen- strom
15	b)	266°C, Δ = 2°C	268°C	303°C	6200	Gleich- strom
20	c)	265°C, Δ = 3°C	268°C	301°C	4100	Gleich- strom
25	d)	263°C, Δ = 5°C	268°C	300°C	2300	Gleich- strom
30	e)	262°C, Δ = 8°C	270°C	298°C	1500	Gleich- strom
	f)	260°C, Δ = 11°C	271°C	303°C	1000	Gleich- strom
	g)	258°C, Δ = 15°C	273°C	306°C	800	Gleich- strom

35 Die Heißpunkttemperatur wurde an 5 Kontaktrohren bestimmt, die im Rohrbündel äquidistant von ganz
außen nach ganz innen radial liegend ausgewählt wurden. Die angegebene Temperaturangabe gibt den höchsten
ermittelten Heißpunktwert wieder.

Über den Reaktor betrachtete Gegenstromführung von Salzsäure und Reaktionsgasgemisch bedingt hier
in offensichtlicher Weise die ungünstigsten Heißpunkttemperaturen.

40 In überraschender Weise durchläuft das Heißpunktverhalten hier im Unterschied zu A) mit abnehmender
Pumpleistung (Zunehmender Differenz zwischen Eintritts- und Austrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels
jedoch ein Minimum. Mit abnehmender Pumpleistung nehmen die Inhomogenitäten im Temperaturprofil des
Reaktors (waagrechter Schritt) jedoch zu, weshalb aus Stabilitätsgründen ein Δ von 3 bis 8°C, vorzugsweise 4 bis
6°C, zwischen Ein- und Austrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels bevorzugt wird.

45 Dieser überraschende Befund ist offensichtlich darauf zurückzuführen, daß der durch die Querströmungskom-
ponente verbesserte Wärmeaustausch sowie der durch die reduzierte Eintrittstemperatur des Wärmeaustausch-
mittels erhöhte Kühlleffekt im Bereich von unterhalb 50 mol-% gelegenen Acroleinumsätzen das Heißpunktver-
halten verbessert und die damit in diesem Abschnitt einhergehende Abnahme der Raum-Zeit-Ausbeute an
Acrylsäure durch die Wärmetönung der Reaktion bedingte Temperaturerhöhung im Bereich von
50 Acroleinumsätzen oberhalb 50 mol-% in überraschender Weise wieder ausgeglichen werden kann. Eine Grund-
lage für dieses Ergebnis dürfte sein, daß der Wärmeübergangskoeffizient auf der Wärmeträgerseite der Reak-
tionsrohre mit abnehmender Pumpleistung überraschend offensichtlich nicht im selben Ausmaß wie diese
abnimmt.

55 Eine weitere Verbesserung wird daher dadurch möglich, daß man auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol-%
umgesetztem Acrolein eine Teilmenge, vorzugsweise 30 bis 70% der Zulaufmenge, des Wärmeaustauschmittels
entnimmt. Dies bedingt eine noch bessere relative Kühlung sowie Vereinheitlichung der Temperatur über einen
Reaktorquerschnitt im Bereich geringer Umsätze und gleichzeitig eine stärkere relative Temperaturerhöhung
im Bereich hoher Umsätze.

60 Bei einer Zulauftemperatur der Salzsäure von 264°C und einer Reduktion der umgepumpten Salzsäure
von 5400 m³/h auf 2300 m³/h (entnommene Teilmenge = 57%) auf der Höhe der ersten (Acroleinumsatz =
ca. 35 mol-%) Umlenkscheibe (Drosselventil) resultiert unter sonst gleichen Bedingungen, wie unter B aufge-
führt, eine Heißpunkttemperatur von 297°C bei einer Austrittstemperatur von 269°C. Gleichzeitig verbessert
eine solche Verfahrensweise die Homogenität des Temperaturprofils des Reaktors (waagrechter Schnitt) und
die Homogenität der Lage der Heißpunkte in den individuellen Kontaktrohren. Eine abnehmende Pumpleistung
ist gleichbedeutend mit einer erheblichen Kostenreduktion.

65 Im übrigen eröffnet das erfundungsgemäße Ergebnis die Option, entweder bei vorgegebener Raum-Zeit-Aus-
beute aufgrund der günstigeren Heißpunktlage eine längere Standzeit der Katalysatorbeschickung zu erreichen,
oder bei vorgegebener Standzeit durch Erhöhung der Belastung eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute zu erzielen.

Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur katalytischen Gasphasenoxidation von Acrolein zu Acrylsäure in einem Vielkontaktrohr-Festbettreaktor, durch dessen die Kontaktrohre umgebenden Raum lediglich ein Wärmeaustauschmittelkreislauf geleitet wird, bei erhöhter Temperatur an katalytisch aktiven Multimetallocxiden mit einem Umsatz des Acroleins bei einfacher Durchgang von ≥ 95 mol-% und einer Selektivität der Acrylsäurebildung von ≥ 90 mol.-%, dadurch gekennzeichnet, daß man das Wärmeaustauschmittel einerseits über den Reaktionsbehälter betrachtet längs zu den Kontaktrohren im Gleichstrom zum Reaktionsgasgemisch durch den Vielkontaktrohr-Festbettreaktor leitet und andererseits innerhalb des Reaktionsbehälters durch eine längs der Kontaktrohre aufeinanderfolgende Anordnung von Durchtrittsquerschnitte freilassenden Umlenkscheiben eine Querströmung so überlagert, daß im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert, und dabei die Strömungsgeschwindigkeit des im Kreis geführten Wärmeaustauschmittels so bemäßt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 2 bis 10°C ansteigt. 5

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 3 bis 8°C ansteigt. 10

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in den Reaktor bis zur Austrittsstelle aus dem Reaktor um 4 bis 6°C ansteigt. 15

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine Anordnung von Umlenkscheiben verwendet wird, die abwechselnd in der Mitte und an ihrem äußeren Rand einen Durchtrittsquerschnitt freilassen (Zusatzmerkmal a). 20

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im wesentlichen ringförmig angeordnete Rohrbündel mit einem freien zentralen Raum anwendet. 25

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Durchmesser des freien zentralen Raumes etwa 10 bis 30% des Reaktorinnendurchmessers beträgt (Zusatzmerkmal b). 30

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Kontaktrohre an den Umlenkscheiben nicht abdichtend befestigt, sondern zwischen Kontaktrohren und Umlenkscheiben Spalte beläßt. 35

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Spaltbreiten so bemäßt, daß die Querströmungsgeschwindigkeit des Wärmeaustauschmittels innerhalb einer zwischen zwei aufeinanderfolgenden Umlenkscheiben befindlichen Zone möglichst konstant ist (Zusatzmerkmal c). 40

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man durch nicht äquidistante Anordnung der Umlenkscheiben die Temperaturdifferenzen und die Druckverluste in einem waagrechten Schnitt innerhalb einer Zone beschränkt (Zusatzmerkmal d). 45

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Ein- und Austritt des Wärmeaustauschmittels über an den beiden Enden des Reaktorbehälters angebrachte Ringleitungen mit über den ganzen Umfang desselben verteilten Fenstern erfolgt, wobei die Fensteröffnungen so gestaltet sind, daß durch jedes Fenster pro Zeiteinheit die gleiche Menge an Wärmeaustauschmittel tritt (Zusatzmerkmal e). 50

11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß auf einer Umsatzhöhe von 20 bis 50 mol.-% umgesetztem Acrolein dem Reaktor eine Teilmenge des Wärmeaustauschmittels entnommen wird. 55

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Entnahme auf einer Umsatzhöhe von 30 bis 40 mol.-% umgesetztem Acrolein erfolgt. 60

13. Verfahren nach Anspruch 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß die entnommene Teilmenge des Wärmeaustauschmittels 30 bis 70% der zugeführten Gesamtmenge des Wärmeaustauschmittels beträgt (Zusatzmerkmal f). 65

14. Verfahren nach Anspruch 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Reaktionsgasgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels vorerwärm t zugeführt wird (Zusatzmerkmal g). 70

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Zusatzmerkmale a bis g simultan erfüllt sind. 75

16. Verfahren nach Anspruch 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorbeschickung einen Molybdän und Vanadium in oxidischer Form enthaltenden Multimetallocxidkatalysator umfaßt. 80

17. Verfahren nach Anspruch 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Wärmeaustauschmittel eine Salzschmelze bestehend aus 60 Gew.-% Kaliumnitrat (KNO_3) und 40 Gew.-% Natriumnitrit ($NaNO_2$) eingesetzt wird. 85

- Leerseite -